

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 30 490.4
Anmeldetag: 06. Juli 2002
Anmelder/Inhaber: COMPO Gesellschaft mbH & Co KG,
Münster, Westf/DE
Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
Acetylendiharnstoff
IPC: C 07 D, C 05 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Weihmayer".

VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON ACETYLENDIHARNSTOFF

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung des Stickstoff-Langzeitdüngers Acetylendiharnstoff.

Düngemittel mit Langzeitwirkung haben gegenüber konventionellen mineralischen oder organischen Düngemitteln viele Vorteile. Sie bieten eine bedarfsgerechtere Anlieferung der Nährstoffe an die Pflanze und verbessern dadurch die Nährstoffausnutzung. Dies führt zu einer Verringerung von Nährstoffverlusten, wodurch die Umweltbelastung reduziert und die Effizienz der Düngung gesteigert werden. Außerdem erlauben sie es, Arbeitsgänge und Betriebsmittel und somit agrarwirtschaftliche Kosten einzusparen.

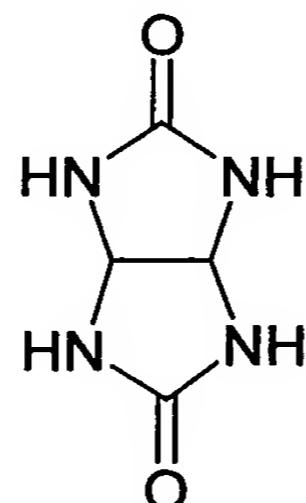
Eine Langzeitwirkung von Düngemitteln kann auf unterschiedlichen Wegen erreicht werden. Eine Möglichkeit besteht darin, in Wasser leichtlösliche granulierte Düngemittel mit einer wasserunlöslichen Hülle zu umgeben. Die Nährstofffreisetzung aus solchen umhüllten Düngemitteln erfolgt verzögert, da die Nährstoffe erst durch die Hüllschicht hindurch diffundieren müssen, bevor sie von den Wurzeln aufgenommen werden können.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Nährstoffe in Form von chemischen Verbindungen auszubringen, in denen sie zunächst nicht pflanzenverfügbar sind. Erst nach Ablauf eines vorgelagerten Freisetzungsschrittes, zum Beispiel einer chemischen Hydrolyse, einer enzymatischen Spaltung und/oder einer mikrobiellen Umsetzung, liegen die Nährstoffe in einer für die Pflanzen verwertbaren Form vor. Derartige Düngemittel werden auch als chemische Langzeitdünger bezeichnet.

Die Idee der chemischen Langzeitdünger stammt bereits aus dem 19. Jahrhundert. Damals regten Liebig in Deutschland und Murray in England an, Nährstoffe in Form schwerlöslicher Salze für die Pflanzenernährung einzusetzen.

Heute werden eine ganze Reihe von stickstoffhaltigen Substanzen hergestellt und als Langzeitdünger vermarktet. Die drei mit Abstand wichtigsten sind dabei die Kondensationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd, Isobutyraldehyd bzw. Acetaldehyd.

Weitere in kleinerem Maßstab zur Verwendung als Düngemittel hergestellte Substanzen sind unter anderem Oxamid, Acetylendiharnstoff, Melamin, substituierte Triazone und der nachstehend gezeigte Acetylendiharnstoff.



5 Von diesen bekannten Stickstoff-Langzeitdüngern ist Acetylendiharnstoff von besonderem
● Interesse wegen seines vergleichsweise hohen Stickstoffgehalts, seiner sehr guten
Pflanzenverträglichkeit sowie seines ausgezeichneten Wirkprofils. Seine Synthese aus
Harnstoff und Glyoxal ist vielfältig beschrieben. L. Siemonsen berichtet in Ann. Chem.
333, (1904), Seiten 101 bis 111 über die Herstellung von Acetylendiharnstoff (Glycoluril)
10 aus Glyoxal und Harnstoff unter Zusatz von Salzsäure.

In Chem. Ind. 1979, Seite 29 bis 30 wird die Herstellung von Acetylendiharnstoff (Glycoluril) durch Kondensation von Glyoxal und Harnstoff beschrieben. Dazu wurde fester Harnstoff in 40%-ige Glyoxallösung unter Rühren für 30 Minuten bei 70°C eingebbracht. Der erhaltene ausgefällte Feststoff wurde abfiltriert, gewaschen und
15 getrocknet.

T. Shimizu beschreibt in Soil. Sci. Plant. Nutr. 33, (1987, Seiten 291 bis 298) die Herstellung von Acetylendiharnstoff durch Umsetzung von Glyoxal mit Harnstoff in Gegenwart einer Säure als Katalysator. Zur Erhöhung der Ausbeuten wurden Konzentrationsreihen und Variationen des Katalysators durchgeführt. Zudem wurde nicht umgesetztes Glyoxal in die Umsetzung zurückgeführt. Die Umsetzung wurde dabei diskontinuierlich durchgeführt, wobei die Glyoxallösung tropfenweise in die Harnstofflösung dosiert wurde, um die Ausbeute zu maximieren. Die erhaltene Ausbeute betrug 87%. Als optimale Umsetzungsbedingungen werden eine Temperatur von 60 bis 80°C, eine Umsetzungszeit von 1,5 bis 3 Stunden und eine Konzentration an Salzsäure als Katalysator von 5 bis 10% angegeben. Nach 6-fachem Rückführen konnte die Gesamt-ausbeute auf 91% erhöht werden.

- 3 -

US 3,061,423 beschreibt den Einsatz von Acetylendiharnstoff (Glycoluril) als Düngemittel.

US 2,731,472 betrifft die Herstellung von heterozyklischen Verbindungen aus Glyoxal und Harnstoff unter saurer Katalyse.

JP 2001 097974 betrifft die Herstellung von Acetylendiharnstoff durch Umsetzung von Harnstoff mit Glyoxal in Gegenwart von Salzsäure als Katalysator. Das Molverhältnis von Harnstoff zu Glyoxal beträgt dabei 2,01 bis 2,30. Die Herstellung erfolgt diskontinuierlich, und ein Teil der Reaktionslösung, aus der Acetylendiharnstoff abgetrennt wurde, konnte in den Reaktor zurückgeführt werden. Vor dem Abfiltrieren des erhaltenen Acetylendiharnstoffs wurde mit Ammoniak neutralisiert.

JP 2000 264887 betrifft die Herstellung von Acetylendiharnstoff durch Umsetzung von Harnstoff und Glyoxal, wobei ebenfalls ein Molverhältnis von Harnstoff zu Glyoxal von 2,01 bis 2,3 eingestellt wird. Es wird mit gesättigter Harnstofflösung gearbeitet.

JP 2000 290281 betrifft die Herstellung von Acetylendiharnstoff durch Umsetzung von Harnstoff mit Glyoxal, wobei Harnstoff und Glyoxal kontinuierlich in eine gesättigte Suspension von Acetylenharnstoff in einem Molverhältnis von 2,01 bis 2,30 dosiert werden. Harnstoff und Glyoxal werden in wässriger Lösung in Gegenwart von kontinuierlich zugeführtem Säurekatalysator umgesetzt. Es wird angegeben, dass das Verfahren die kontinuierliche Herstellung von Acetylendiharnstoff erlaubt.

Nachteilig an den bekannten Verfahren ist aber entweder eine diskontinuierliche Reaktionsführung, welche bei der Herstellung großer Mengen ungünstig ist, der Einsatz eines größeren Harnstoffüberschusses, der letztendlich abgetrennt und verworfen werden muss oder der Anfall größerer Mengen an Nebenprodukten bzw. Mutterlauge, welche einer Entsorgung zugeführt werden müssen.

Aufgabe dieser Erfindung war es daher, ein kontinuierliches Syntheseverfahren zur Herstellung von Acetylendiharnstoff bereitzustellen, welches das Produkt mit hoher Ausbeute bei gleichzeitig geringem Anfall von Nebenprodukten sowie nur geringen Entsorgungsströmen liefert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acetylendiharnstoff durch Umsetzung von Glyoxal mit Harnstoff in Gegenwart von Mineralsäuren, bei dem die Umsetzung in mindestens einem Reaktor mit Mischvorrichtung durchgeführt wird, in den Glyoxal, Harnstoff und Mineralsäuren

- 4 -

kontinuierlich eingetragen werden und aus dem eine Suspension von Acetylendiharnstoff in Mutterlauge ausgetragen wird, wobei der Acetylendiharnstoff von der Mutterlauge mechanisch abgetrennt wird und die verbleibende Mutterlauge ganz oder teilweise in den Reaktor zurückgeführt wird.

- 5 Dabei werden vorzugsweise als Reaktor oder Reaktoren Rührkessel eingesetzt. Die Reaktionspartner Glyoxal und Harnstoff werden kontinuierlich im Reaktor, insbesondere Rührkessel, zusammengeführt. Parallel wird als Katalysator eine Mineralsäure, vorzugsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, insbesondere Schwefelsäure, dosiert. Der Harnstoff liegt dabei vorzugsweise im Überschuss gegenüber Glyoxal vor.
- 10 Besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Reaktorkaskade aus mindestens zwei Rührkesseln eingesetzt, die hintereinander geschaltet sind. Dies erlaubt die Einstellung einer hohen Verweilzeit und einer engen Verweilzeitverteilung. Die Gesamtverweilzeit in den Reaktoren beträgt vorzugsweise 1 bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 2 bis 8 Stunden. Eine Verweilzeit von mehr als 3 Stunden ist dabei vorteilhaft.
- 15 Die Reaktorkaskade ist vorzugsweise aus 2 bis 6 Rührkesseln, besonders bevorzugt 2 bis 3 Rührkesseln aufgebaut.

Aus den Reaktoren kann neben dem umgesetzten Reaktionsgemisch zusätzlich Wasser als Dampf ausgetragen werden.

- 20 Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 90°C, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 80°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 1 bar, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,4 bar durchgeführt.

- 25 Der Acetylenharnstoff wird von der Mutterlauge mechanisch abgetrennt. Hierzu wird vorzugsweise ein Filtrationsaggregat wie ein Bandfilter eingesetzt. Nach der kontinuierlichen Abtrennung des gefällten Feststoffes wird die abgetrennte Mutterlauge zurück in den ersten Reaktorkessel geführt. Daher sind nur die als Katalysator eingesetzte Säure, insbesondere Schwefelsäure, und der Harnstoffüberschuss, die durch am Produkt anhaftende Restfeuchte verloren gehen, durch die frischen Lösungen zu ersetzen. Gegenüber der herkömmlichen kontinuierlichen Fahrweise reduziert sich der Bedarf an Katalysatorsäure und Harnstoff erheblich.
- 30 Bevorzugt wird der auf dem Filtrationsaggregat erhaltene Filterkuchen durch Behandlung mit neutralisierter Mutterlauge neutralisiert. Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation des

- 5 -

feuchten Filterkuchens direkt auf dem Filtrationsaggregat, indem die saure Mutterlauge abgetrennt, neutralisiert und zurück auf das Filtrationsaggregat gegeben wird. Vorzugsweise wird hierbei ein Bandfilter eingesetzt. Der abgetrennte Acetylendiharnstoff kann in einem Spinflash-Trockner getrocknet werden.

5 Erfindungsgemäß wird die verbleibende Mutterlauge teilweise oder vorzugsweise ganz in den (ersten) Reaktor zurückgeführt.

Hierbei war zu erwarten, dass sich unerwünschte Nebenprodukte allmählich aufkonzentrieren und letztlich entweder ins Produkt gelangen und dieses verunreinigen oder doch ausgeschleust und einer Entsorgung zugeführt werden müssen. Es wurde
10 jedoch gefunden, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren dies nicht der Fall ist, vielmehr die Nebenprodukte zum gewünschten Produkt weiterreagieren und zu einer gesteigerten Produktausbeute beitragen.

Das entstehende Reaktionswasser sowie ein Teil des mit den Edukten mitgeführten Wassers werden vorzugsweise in der Reaktion abgedampft. Die Abwasserströme
15 reduzieren sich drastisch, sie beschränken sich lediglich auf die Restfeuchte. Werden die Bestandteile der Mutterlauge neutralisiert und als Nebenkomponente im Endprodukt akzeptiert, fallen nahezu keine Abwasserströme an, die Ammonium-Verbindungen enthalten. Die Abtrennung lässt sich besonders gut auf einem Bandfilter durchführen. Wird
20 die Restfeuchte aus dem Kuchen entzogen, neutralisiert und wieder zurückgeführt, ist kein weiteres Aggregat zur Neutralisation notwendig.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1:

In einer Kaskade, bestehend aus zwei gerührten Kesseln von jeweils circa 5 Liter Inhalt,
25 werden kontinuierlich 933 g/h Harnstoff, 93 g/h Schwefelsäure und 1085 g/h (40,3%ig) Glyoxal zugegeben. Dabei werden je Kessel 359 g/h Wasser kontinuierlich abgedampft. Das Abdampfen wird so geregelt, dass kein zusätzliches Wasser in den Reaktor eingetragen werden muß. Die Reaktionstemperatur beträgt 65°C, der Druck circa 200 mbar. Die aus dem zweiten Kessel ausgeschleuste Suspension wird abgetrennt, und das
30 Mutterfiltrat von circa 1200 g/h wird mit den Edukten zurück in den ersten Kessel

- 6 -

gegeben. Die Ausbeute liegt bei > 97%. Außer der am Kuchen anhaftenden Restfeuchte von circa 15% wird kein Mutterfiltrat aus der Reaktion ausgeschleust.

Vergleichsbeispiel 1

In einer Kaskade aus zwei Kesseln von jeweils circa 5 Liter Inhalt, werden kontinuierlich

5 460,5 g/h Wasser, 1492 g/h Harnstoff, 444 g/h Schwefelsäure sowie 1085 g/h Glyoxal (40,3%ig) zugefahren. Die Reaktionstemperatur beträgt 65°C. Die Ausbeute beträgt 90,5%, es fallen zusätzlich zur Restfeuchte von circa 15% über 2000 g/h Mutterlauge an, die entsorgt werden müssen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acetylendiharnstoff durch Umsetzung von Glyoxal mit Harnstoff in Gegenwart von Mineralsäuren, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung in mindestens einem Reaktor mit Mischvorrichtung durchgeführt wird, in den Glyoxal, Harnstoff und Mineralsäure kontinuierlich eingetragen werden und aus dem eine Suspension von Acetylendiharnstoff in Mutterlauge ausgetragen wird, wobei der Acetylendiharnstoff von der Mutterlauge mechanisch abgetrennt wird und die verbleibende Mutterlauge ganz oder teilweise in den Reaktor zurückgeführt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus dem mindestens einen Reaktor zusätzlich Wasser als Dampf ausgetragen wird.
- 15 3. Verfahren nach 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Reaktoren Rührkessel eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Reaktorkaskade aus mindestens zwei Rührkesseln eingesetzt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 90°C und einem Druck im Bereich von 0,05 bis 1 bar durchgeführt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gesamtverweilzeit in den Reaktoren 1 bis 24 Stunden beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Reaktor ein Überschuß an Harnstoff gegenüber Glyoxal vorliegt.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur mechanischen Abtrennung des Acetylendiharnstoffs von der Mutterlauge ein Filtrationsaggregat eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf dem Filtrationsaggregat der erhaltene Filterkuchen durch Behandlung mit neutralisierter Mutterlauge neutralisiert wird.

- 2 -

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der abgetrennte Acetylendiharnstoff in einem Spinflash-Trockner getrocknet wird.

Zusammenfassung

Die kontinuierliche Herstellung von Acetylendiharnstoff erfolgt durch Umsetzung von Glyoxal mit Harnstoff in Gegenwart von Mineralsäuren, wobei die Umsetzung in mindestens einem Reaktor mit Mischvorrichtung durchgeführt wird, in den Glyoxal, 5 Harnstoff und Mineralsäure kontinuierlich eingetragen werden und aus dem eine Suspension von Acetylendiharnstoff in Mutterlauge ausgetragen wird, wobei der Acetylendiharnstoff von der Mutterlauge mechanisch abgetrennt wird und die verbleibende Mutterlauge ganz oder teilweise in den Reaktor zurückgeführt wird.